

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-318014

出 願 人

Applicant (s):

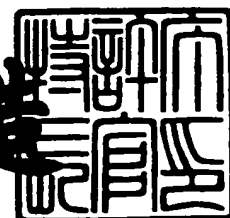
大日本印刷株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年 3月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3023473

【書類名】 特許願

【整理番号】 D12-0807

【提出日】 平成12年10月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 9/00
B65D 65/40
C23C 16/42
C08J 7/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 駒田 実

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083839

【弁理士】

【氏名又は名称】 石川 泰男

【電話番号】 03-5443-8461

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007191

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004648

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスバリアフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材と、当該基材の両面または片面に形成された酸化ケイ素膜と、を有するガスバリアフィルムであって、

前記酸化ケイ素膜は、電子スピン共鳴法（E S R 法）測定によって観測される E' センターを有することを特徴とするガスバリアフィルム。

【請求項 2】 前記 E' センターの密度が $5 \times 10^{15} \text{ spins/cm}^3$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のガスバリアフィルム。

【請求項 3】 酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で、水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のガスバリアフィルム。

【請求項 4】 前記酸化ケイ素膜の厚さが $5 \sim 300 \text{ nm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか請求項に記載のガスバリアフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料として、さらには、ガラス等の代りとして用いられるガスバリアフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ガスバリアフィルムは、主に、内容物の品質を変化させる原因となる酸素や水蒸気等の影響を防ぐために、食品や医薬品等の包装材料として用いられ、液晶表示パネルや E L 表示パネル等に形成されている素子が、水蒸気に触れて性能劣化するのを避けるために、電子デバイス等のパッケージ材料として用いられている。また、近年においては、従来ガラス等を用いていた部分にフレキシブル性を持たせる等の理由から、ガスバリアフィルムが用いられる場合もある。

【0003】

このようなガスバリアフィルムは、プラスチックフィルムを基材として、その片面または両面にガスバリア層を形成する構成をとるのが一般的である。そして、当該ガスバリアフィルムは、CVD法、PVD法、スパッタリング法等の様々な方法で形成されているが、何れの方法を用いた場合であっても、従来のガスバリアフィルムは、 $2\text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 程度の酸素透過率(OTR)や、 $2\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 程度の水蒸気透過率(WVTR)を有するにすぎず、より高いガスバリア性を必要とする用途に使用される場合には、未だ不十分なものであった。

【0004】

また、酸化ケイ素膜などの無機酸化物膜をバリア膜として用いる場合、一般的には、ガス透過率は、膜厚を増加させることによって小さくなることが知られている。

【0005】

しかしながら、近年においては、Society of Vacuum Coatersにおいて、J.T.Feltsら(34th Annual Technical Conference Proceedings(1991),p.99-104)や、J.E.Klemberg-Sapiehaら(36th Annual Technical Conference Proceedings(1993),p.445-449)は、膜厚が増して膜の内部応力が緩和するのに伴い、バリア膜にクラックが発生し、却ってガス透過率が大きくなってしまふことを指摘している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、こうした事情に鑑みなされたものであり、膜厚を所定の厚さに保ちつつ、極めて優れたガスバリア性を有するガスバリアフィルムを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するために、請求項1において、基材と、当該基材の両面または片面に形成された酸化ケイ素膜と、を有するガスバリアフィルムであって、前記酸化ケイ素膜は、電子スピン共鳴法(ESR法)測定によって観測されるE' センターを有することを特徴とするガスバリアフィルムを提供する。

【0008】

E' センター、つまり不対電子をもつケイ素原子を有する酸化ケイ素膜は、膜が密に歪んだ構造をとっているため、極めてガスバリア性に優れたガスバリアフィルムとすることができる。

【 0 0 0 9 】

前記請求項 1 に記載の発明においては、請求項 2 に記載するように、前記 E' センターの密度が $5 \times 10^{15} \text{ spins/cm}^3$ 以上であることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

E' センターの密度が $5 \times 10^{15} \text{ spins/cm}^3$ 以上である酸化ケイ素膜は、確実に膜の構造が密にゆがんだ構造をとっているといえ、この構造を有するガスバリアフィルムはその性能が非常に優れているからである。

【 0 0 1 1 】

前記請求項 1 または請求項 2 に記載の発明においては、請求項 3 に記載するように、酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で、水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

酸素透過率および水蒸気透過率を上記の範囲内とすることにより、内容物の品質を変化させる原因となる酸素と水蒸気を殆ど透過させないので、高いガスバリア性が要求される用途に好ましく用いることができるからである。

【 0 0 1 3 】

前記請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項 3 に記載するように、前記酸化ケイ素膜の厚さが $5 \sim 300 \text{ nm}$ 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、 $5 \sim 300 \text{ nm}$ という極めて薄い酸化ケイ素膜を形成した場合であっても、優れたガスバリア性を発揮することができ、酸化ケイ素膜にクラックが入りづらくすることができるからである。さらに、上記範囲の厚さで酸化ケイ素膜を形成したガスバリアフィルムは透明性や外観等を損なうことがなく、またフィルムのカールの増大を抑制することもできるため生産性においても好ましいからである。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明のガスバリアフィルムについて図面を用いて具体的に説明する。

【 0 0 1 6 】

図 1 は、本発明のガスバリアフィルムの構成の一例を示す概略断面図である。
図 1 に示すように、本発明のガスバリアフィルム 1 は、基材 2 と、当該基材 2 の両面または片面に形成された酸化ケイ素膜 3 とから構成されている。

【 0 0 1 7 】

以下に、〔 1 〕酸化ケイ素膜、〔 2 〕基材、について、それぞれ詳細に説明する。

【 0 0 1 8 】

〔 1 〕酸化ケイ素膜

まず、本発明のガスバリアフィルム 1 を構成する酸化ケイ素膜 3 について説明する。

【 0 0 1 9 】

本発明のガスバリアフィルム 1 における酸化ケイ素膜 3 は、基材 2 の両面または片面に形成されており、当該酸化ケイ素膜 3 は、電子スピン共鳴法（E S R 法）測定によって観測される E' センターを有することを特徴とするものである。

【 0 0 2 0 】

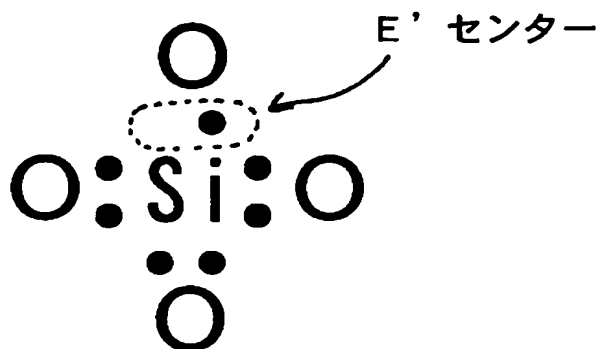
まず、E' センターについて説明する。

【 0 0 2 1 】

E' センターとは、不対電子のことであり、以下の〔化 1 〕は、E' センター、つまり不対電子をもつケイ素原子の構造式である。

【 0 0 2 2 】

【化 1】



【0023】

通常のケイ素原子は他の元素と共有結合するための腕を4本もっており、したがって、通常の酸化ケイ素膜中のケイ素原子は隣接する4つの酸素原子と結合している。しかしながら、E' センター、つまり不対電子をもつケイ素原子は、4本の腕のうち、3本の腕は酸素原子と結合しているが、4本目の腕は不対電子として存在し、酸素原子と共有結合を形成していない。このため、E' センターをもつケイ素原子から構成される酸化ケイ素膜は、膜が密に歪んだ構造をとっている。したがって、E' センターをもつ酸化ケイ素膜は通常の酸化ケイ素膜の結晶構造に比べて結晶が詰った状態となっており（ケイ素原子と酸素原子の結合が1つないため、その部分にも他のケイ素原子や酸素原子が入り込めるため）、極めてガスバリア性に優れたガスバリアフィルムとすることができる。

【0024】

ここで、前記電子スピン共鳴法（ESR法）測定によって観測されるE' センターの密度は、 $5 \times 10^{15} \text{ spins/cm}^3$ 以上であることが好ましい。

【0025】

E' センターの密度が $5 \times 10^{15} \text{ spins/cm}^3$ 以上である酸化ケイ素膜は、確実に膜の構造が密にゆがんだ構造をとっているからである。

【0026】

また、E' センターの密度は、 $1 \times 10^{18} \text{ spins/cm}^3$ 以下であることが好ましい。E' センターの密度が、大きくなるということはケイ素原子と酸素原子との結合が少なくなるということであり、上記数値を越えると、結晶として

膜を形成することが困難となるからである。

【0027】

次に、電子スピン共鳴法（E S R法）について説明する。

【0028】

ラジカルや遷移金属イオンのように不対電子をもち、そのスピンによって磁性を示す物質を常磁性物質といい、不対電子をもたないものは反磁性物質といわれている。ここで電子スピン共鳴法（E S R法）とは、常磁性物質の不対電子による吸収スペクトル法であり、当該電子スピン共鳴法（E S R法）により、その電子状態やそれが置かれている環境についての情報を得ることができる。

【0029】

本発明のガスバリアフィルム1を構成する酸化ケイ素膜3を測定する際には、従来から知られている電子スピン共鳴法の何れをも用いることが可能であり、測定装置等を特に限定するものではない。

【0030】

本発明の酸化ケイ素膜3を形成するための原料については、本発明は特に限定するものではなく、酸化ケイ素膜を形成することが可能な原料であればいかなるものであってもよい。中でも、当該酸化ケイ素膜をプラズマCVD法により形成する場合には、有機ケイ素化合物ガスを用いることが好ましく、具体的には、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン（TMDSO）、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、テトラメトキシシラン（TMOS）、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザンを用いることができる。また、テトラメチルジシロキサン、ノルマルメチルトリメトキシシラン等の公知のものを1種または2種以上用いることができる。

【0031】

本発明の酸化ケイ素膜3の膜厚は、5～300nmであることが好ましい。酸化ケイ素膜を、5～300nmの厚さという薄い厚さで形成したガスバリアフィルムは、優れたガスバリア性を発揮することができ、酸化ケイ素膜にクラックが入りにくいからである。酸化ケイ素膜の厚さが5nm未満の場合は、酸化ケイ素

膜が基材の全面を覆うことができないことがあり、ガスバリア性を向上させることができない。一方、酸化ケイ素膜の厚さが300nmを超えると、クラックが入りやすくなること、透明性や外観が低下すること、フィルムのカールが増大すること、さらに、量産し難く生産性が低下してコストが増大すること、等の不具合が起こり易くなる。

【0032】

また、本発明のガスバリアフィルムを包装材料等、フレキシブル性が要求される用途として用いる場合には、形成される酸化ケイ素膜の機械的特性や用途を勘案し、その厚さを5～20nmとすることがより好ましい。酸化ケイ素膜の厚さを5～20nmとすることによって、軟包装材料としてのフレキシブル性を持たせることができ、フィルムを曲げた際のクラックの発生を防ぐことができる。また、本発明のガスバリアフィルムが比較的薄さを要求されない用途、例えば、フィルム液晶ディスプレイ用ガスバリア膜、フィルム有機ELディスプレイ用ガスバリア膜またはフィルム太陽電池用ガスバリア膜等の用途、に用いられる場合には、ガスバリア性が優先して要求されるので、前述の5～20nmの範囲よりも厚めにすることが好ましく、その厚さを50～200nmとすることが生産性等も考慮した場合により好ましい。

【0033】

本発明のガスバリアフィルムを上記の用途に用いることにより、同程度のガスバリア性を有する従来品よりもさらに薄膜化が可能となる。

【0034】

〔2〕 基材

次に、本発明のガスバリアフィルム1を構成する基材2について説明する。

【0035】

本発明のガスバリアフィルム1における基材2は、上述したバリア性を有する酸化ケイ素膜3を保持することができるフィルムであれば特に限定されるものではなく、いかなるフィルムをも用いることができる。

【0036】

具体的には、

- ・エチレン、ポリプロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体または共重合体等のポリオレフィン（P O）樹脂、
- ・環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン樹脂（A P O）、
- ・ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレン 2，6-ナフタレート（P E N）等のポリエステル系樹脂、
- ・ナイロン 6、ナイロン 1 2、共重合ナイロン等のポリアミド系（P A）樹脂、
- ポリビニルアルコール（P V A）樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体（E V O H）等のポリビニルアルコール系樹脂、
- ・ポリイミド（P I）樹脂、
- ・ポリエーテルイミド（P E I）樹脂、
- ・ポリサルホン（P S）樹脂、
- ・ポリエーテルサルホン（P E S）樹脂、
- ・ポリエーテルエーテルケトン（P E E K）樹脂、
- ・ポリカーボネート（P C）樹脂、
- ・ポリビニルブチラート（P V B）樹脂、
- ・ポリアリレート（P A R）樹脂、
- ・エチレン-四フッ化エチレン共重合体（E T F E）、三フッ化塩化エチレン（P F A）、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（F E P）、フッ化ビニリデン（P V D F）、フッ化ビニル（P V F）、パーフルオロエチレン-パーフロロプロピレン-パーフロロビニルエーテル-共重合体（E P A）等のフッ素系樹脂、

等を用いることができる。

【 0 0 3 7 】

また、上記に挙げた樹脂以外にも、ラジカル反応性不飽和化合物を有するアクリレート化合物によりなる樹脂組成物や、前記アクリルレート化合物とチオール基を有するメルカプト化合物よりなる樹脂組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート等のオリゴマーを多官能アクリレートモノマーに溶解せしめた樹脂組成物等の光硬化性樹脂およびこれらの混合物等を用いることも可能である。さらに、これらの樹

脂の 1 または 2 種以上をラミネート、コーティング等の手段によって積層させたものを基材フィルムとして用いることも可能である。

【 0 0 3 8 】

前記に挙げた樹脂等を用いた本発明の基材 2 は、未延伸フィルムでもよく、延伸フィルムでもよい。

【 0 0 3 9 】

本発明の基材 2 は、従来公知の一般的な方法により製造することが可能である。例えば、材料となる樹脂を押し出し機により溶融し、環状ダイや T ダイにより押し出して急冷することにより、実質的に無定形で配向していない未延伸の基材を製造することができる。また、未延伸の基材を一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの公知の方法により、基材の流れ（縦軸）方向、または基材の流れ方向と直角（横軸）方向に延伸することにより延伸基材を製造することができる。この場合の延伸倍率は、基材の原料となる樹脂に合わせて適宜選択することができるが、縦軸方向および横軸方向にそれぞれ 2 ～ 1 0 倍が好ましい。

【 0 0 4 0 】

また、本発明の基材においては、酸化ケイ素膜を形成する前にコロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、グロー放電処理、粗面化処理、薬品処理などの表面処理を行ってもよい。

【 0 0 4 1 】

さらに、本発明の基材の表面には、酸化ケイ素膜との密着性の向上を目的としてアンカーコートコーティングを行うこともできる。この場合に用いるアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、およびアルキルチタネート等を、1 または 2 種以上併せて使用することができる。これらのアンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。そして、上記のアンカーコート剤は、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知の方法により基材上にコーティングし、溶剤、希釈剤等を関そう除去する

ことによりアンカーコーティングすることができる。上記のアンカーコート剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）程度が好ましい。

【 0 0 4 2 】

次に本発明のガスバリアフィルムの製造方法について説明する。

【 0 0 4 3 】

上述してきた基材 2 と酸化ケイ素膜 3 とにより構成される本発明のガスバリアフィルムの製造方法については、特に限定するものではなく、当該構造つまり基材の両面または片面に酸化ケイ素膜を形成することが可能であれば、公知の成膜法を用いることができる。

【 0 0 4 4 】

中でも、本発明においては、プラズマ CVD 法、PVD 法、またはスパッタ法により成膜するのが好ましい。プラズマ CVD 法により本発明のガスバリアフィルムを製造した場合には、当該フィルムは全体として柔軟性を有しており、様々な用途に用いることができるからである。また、PVD 法（例えば、イオンプレーティング法）により本発明のガスバリアフィルムを製造した場合には、生産性が高いため、本発明のガスバリアフィルムの利用価値を向上することができるからである。さらにスパッタ法は、従来からガスバリア性の高い膜を形成するのに適しており、したがって本発明においても好適に用いることができる。

【 0 0 4 5 】

また、本発明のガスバリアフィルムを製造するためには、酸化ケイ素膜の E' センター密度を調整する必要があるが、上記のプラズマ CVD 法等により成膜する際には、投入電力を大きくすることが好ましい。投入電力を大きくすることにより酸化ケイ素膜形成材料にエネルギーが与えられるため、原料となる分子を非常に活発な状態とすることができ、結合が切断される確率が増加し、E' センター（不対電子）を有する膜とすることができるからである。

【 0 0 4 6 】

さらに、成膜する際の圧力を小さくすることも好ましい。成膜する際の圧力を小さくすることにより、酸化ケイ素膜を形成する原子（ケイ素原子と酸素原子）が衝突する確率を低下せしめることができ、よって E' センター（不対電子）を

有する膜とすることができるからである。

【0047】

上述してきた本発明のガスバリアフィルムは、酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、より好ましくは酸素透過率が $0.1 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0.1 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下の極めて優れたガスバリア性を発揮する。こうした薄い厚さであっても優れたガスバリア性を発揮できるのは、本発明のガスバリアフィルムを構成する酸化ケイ素膜が所定の密度以上に E' センター（不対電子）を有するからである。本発明のガスバリアフィルムは、内容物の品質を変化させる原因となる酸素と水蒸気をほとんど透過させないので、高いガスバリア性が要求される用途、例えば食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料用に好ましく用いることができる。

【0048】

【実施例】

以下に実施例および比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

【0049】

（実施例 1）

図 2 に示すように、基材 20 として、シート状（ $30 \text{ cm} \times 21 \text{ cm}$ ）の 2 軸延伸ポリアミドフィルム（東洋紡（株）製、N1102、厚さ $15 \mu\text{m}$ ）を準備し、プラズマ CVD 装置 101 のチャンバー 102 内の下部電極 114 側に装着した。次に、CVD 装置 101 のチャンバー 102 内を、油回転ポンプおよびターボ分子ポンプにより、到達真空度 $3.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ （ $4.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ）まで減圧した。また、原料ガス 112 として、有機ケイ素化合物の一種であるヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）ガス（東レ・ダウ・コーニング・シリコーン（株）、SH200、 0.65 CSt ）および酸素ガス（太陽東洋酸素（株）、純度 99.9999% 以上）を準備した。

【0050】

次に、下部電極 114 に 90 kHz の周波数を有する電力（投入電力： 300 W ）を印加した。そして、チャンバー 102 内の電極近傍に設けられたガス導入

口 1 0 9 から、HMD S O ガスを 1 s c c m、酸素ガスを 1 0 s c c m、ヘリウムガスを 3 0 s c c m 導入し、真空ポンプ 1 0 8 とチャンバー 1 0 2 との間にあるバルブ 1 1 3 の開閉度を制御することにより、成膜チャンバー内圧力を 0 . 2 5 T o r r (3 3 . 3 2 5 P a) に保ち、基材フィルム 2 上に酸化ケイ素膜 3 としての酸化ケイ素膜の成膜を行った。ここで、s c c m は、standard cubic cm per minute の略である。酸化ケイ素膜の膜厚が 1 0 0 n m になるまで成膜を行い、実施例 1 のガスバリアフィルムを得た。

【 0 0 5 1 】

(実施例 2)

図 3 に示すように、基材 3 0 として、ロール状の 2 軸延伸ポリアミドフィルム (東洋紡 (株) 製、N 1 1 0 2、厚さ 1 5 μ m、幅 6 0 0 m m、長さ 5 0 0 0 m) を準備し、これを巻き取り機構を備えたプラズマ C V D 装置 2 0 1 のチャンバー 2 0 2 内に装着した。次に、C V D 装置 2 0 1 のチャンバー 2 0 2 内を、油回転ポンプおよび油拡散ポンプにより、到達真空度 $3 . 0 \times 1 0^{-5}$ T o r r ($4 . 0 \times 1 0^{-3}$ P a) まで減圧した。また、原料ガス (有機ケイ素化合物ガス) 2 1 2 として、テトラメトキシシラン (T M O S) ガス (信越化学工業 (株)、K B M 0 4) および酸素ガス (太陽東洋酸素 (株)、純度 9 9 . 9 9 9 9 % 以上) を準備した。

【 0 0 5 2 】

次に、コーティングドラム 2 0 5 の近傍に、コーティングドラム 2 0 5 と対向するように 1 枚の電極 2 1 3 を配置し、このコーティングドラム 2 0 5 と電極 2 1 3 との間に周波数 4 0 k H z の高周波電力 (投入電力 : 3 . 0 k W) を印加した。そして、チャンバー 2 0 2 内の電極 2 1 3 の近傍に設けられたガス導入口 2 0 9 から、T M O S ガスを 5 0 s c c m、酸素ガスを 5 0 0 s c c m で導入し、真空ポンプ 2 0 8 とチャンバー 2 0 2 との間にあるバルブ 2 1 4 の開閉度を制御することにより、成膜時のチャンバー内圧力を $5 \times 1 0^{-2}$ T o r r (6 . 7 P a) に保って、基材フィルム 3 0 上に蒸着膜としての酸化ケイ素膜を形成した。基材フィルム 3 0 の走行速度は、酸化ケイ素膜の膜厚が 1 0 0 n m となるように設定し、実施例 2 のガスバリアフィルムを得た。

【 0 0 5 3 】

(実施例 3)

蒸着膜としての酸化ケイ素膜の膜厚が 1 0 n m となるように基材フィルムの走行速度を設定した他は、実施例 2 と同様にして、実施例 3 のガスバリアフィルムを得た。

【 0 0 5 4 】

(比較例 1 ～ 5)

上記実施例 1 と基本的には同様の方法により、比較例 1 乃至比較例 5 のガスバリアフィルムを得た。

【 0 0 5 5 】

但し、各パラメータ（有機ケイ素化合物（HMDSO）ガスの流量、酸素ガスの流量、成膜圧力、投入電力、膜厚）を以下の表 1 に示す値とした。

【 0 0 5 6 】

(電子スピン共鳴法（ESR 法）の測定法）

上述したプラズマ CVD 法により作製した各酸化ケイ素膜について、電子スピン共鳴法（ESR 法）により E' センターの密度を測定した。測定に用いた装置、および測定条件は以下の通りであった。

【 0 0 5 7 】

(測定装置)

メイン装置 : ESR 3 5 0 E (BRUKER 社製)

付属装置 : HP 5 3 5 1 B マイクロ波周波数カウンター (HEWLETT
PACKEARD 社製)、ER 0 3 5 M ガウスメーター (BRUKER 社製)
、ESR 9 1 0 クライオスタット (OXFORD 社製)

(測定条件)

測定温度 : 室温 (2 3 ℃)

磁場掃引範囲 : 3 3 1 . 5 ～ 3 4 1 . 5 m T

変調 : 1 0 0 k H z、0 . 2 m T

マイクロ波 : 9 . 4 3 G H z、0 . 1 m W

掃引時間 : 8 3 . 8 8 6 s e c × 4 回

時定数 : 3 2 7 . 6 8 m s e c

データポイント : 1 0 2 4 点

キャビティ : TM_{10} 、円筒型

(解析方法)

$g = 2.0003$ 付近にシリカ膜中の E' センターに起因するシグナルが観察された。 ESR スペクトルは通常、微分曲線として得られ、1 回微分で吸収曲線、2 回微分で信号強度 (面積強度) が得られる。スピン数は、不対電子数を表し、前記信号強度より 2 次標準試料としてイオン注入したポリエチレンフィルムを用いて求めた値である。なお、1 次標準試料には、硫酸銅 5 水和物を使用した。

【0058】

E' センタースピン数を、その膜厚と測定面積で規格化したものが E' センターの密度として求められる。なお、上記の装置 (実施例および比較例で用いた装置) における E' センター検出限界は、 $5 \times 10^{15} \text{ spins/cm}^3$ であった。

【0059】

(測定結果)

以下の表 1 に測定結果を示す。

【0060】

【表 1】

	有機珪素 化合物ガス(sccm)	酸素ガス (sccm)	成膜圧 力 (m Torr)	投入電 力(W)	膜 厚 (nm)	E' センター密 度(spins/cm ²)	OTR(cc/ m ² /day ・ atm)	WVTR(g/m ² /day)
実施例 1	1	10	250	300	100	2.9×10^{16}	0.08	0.30
実施例 2	50	500	50	3000	100	2.3×10^{16}	0.06	0.15
実施例 3	50	500	50	3000	10	3.4×10^{16}	0.08	0.28
比較例 1	4	2	250	300	100	検出されず	120	44
比較例 2	4	20	250	300	100	検出されず	4	3
比較例 3	4	20	250	50	100	検出されず	38	32
比較例 4	4	50	250	300	100	検出されず	2.5	3.5
比較例 5	4	20	500	300	100	検出されず	118	43

【0061】

上記表 1 から明らかなように、実施例 1～3 のガスバリアフィルムは、何れも、酸素ガス透過率 (OTR) が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下、水蒸気透過率 (WVTR) が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であり、優れたガスバリア性を示し

たのに対し、比較例 1 ～ 5 のガスバリアフィルムは、酸素ガス透過率（O T R）と水蒸気透過率（W V T R）の何れも評価基準を上回り、不十分なガスバリア性を示した。

【 0 0 6 2 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のガスバリアフィルムは、従来のように単に酸化ケイ素膜の厚さを調整しただけでなく、ガスバリア膜として作用する酸化ケイ素膜を電子スピン共鳴法（E S R 法）測定によって観測される E' センターを有するものとしたことによって、当該酸化ケイ素膜を密に歪んだ構造とすることができ、極めてガスバリア性に優れたガスバリアフィルムとすることができる。

【 0 0 6 3 】

また、本発明のガスバリアフィルムは、酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であり、高いガスバリア性が要求される用途、例えば、食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料に好ましく用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のガスバリアフィルムの構成の一例を示す概略断面図である。

【図 2】

プラズマ C V D 装置の一例を示す構成図である。

【図 3】

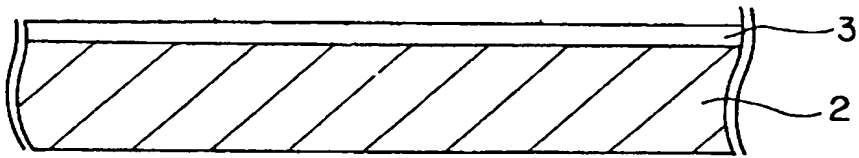
巻き取り機構を備えたプラズマ C V D 装置の一例を示す構成図である。

【符号の説明】

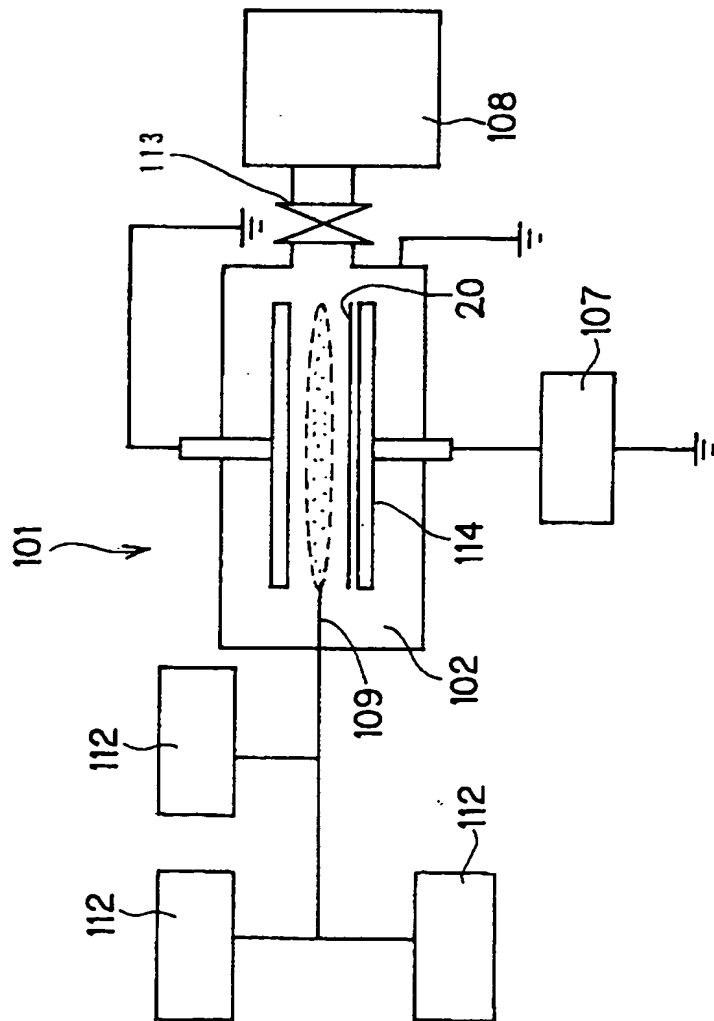
- 1 … ガスバリアフィルム
- 2 … 基材
- 3 … 酸化ケイ素膜

【書類名】 図面

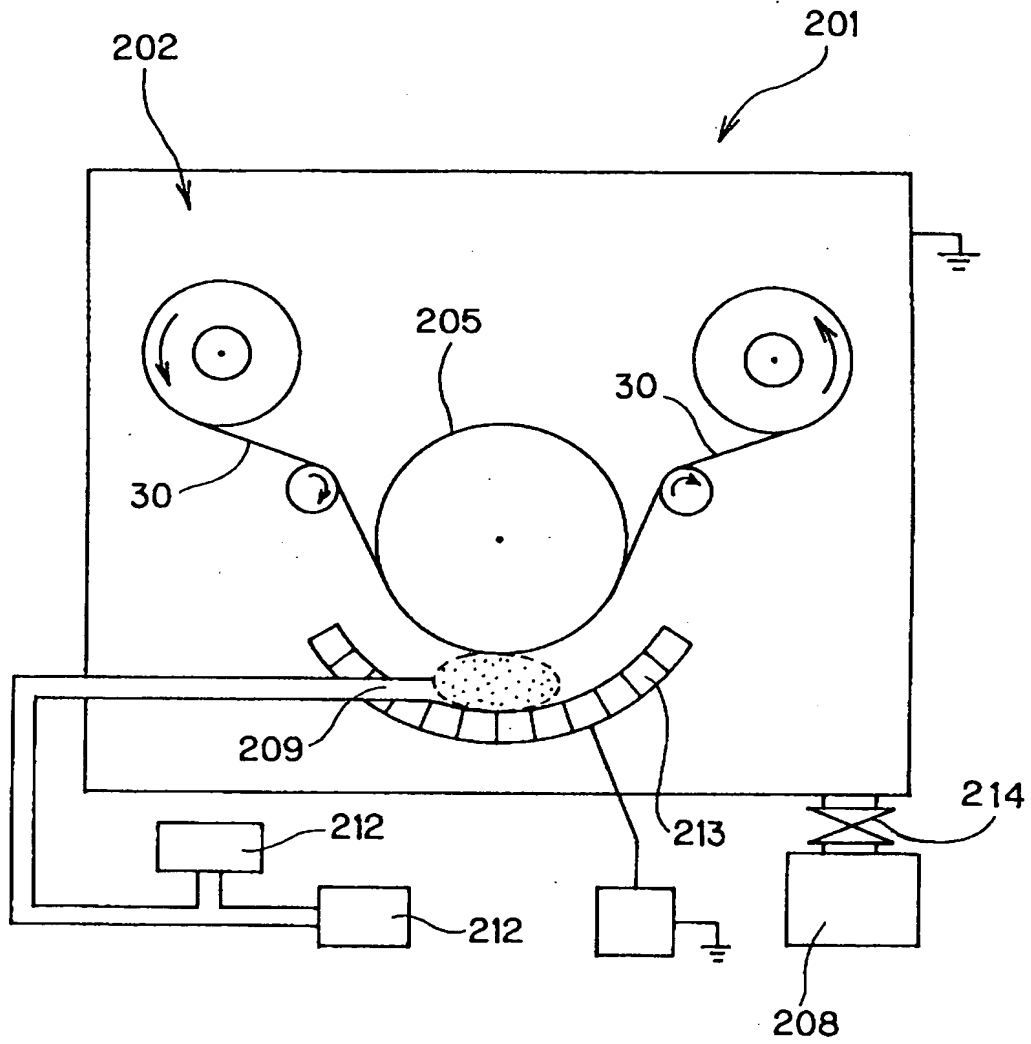
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 膜厚を所定の厚さに保ちつつ、極めて優れたガスバリア性を有するガスバリアフィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】 基材と、当該基材の両面または片面に形成された酸化ケイ素膜と、を有するガスバリアフィルムにおいて、前記酸化ケイ素膜を電子スピン共鳴法（E S R 法）測定によって観測される E' センターを有する膜とする。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏 名 大日本印刷株式会社